

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-170544

(43)Date of publication of application : 09.07.1993

(51)Int.Cl.

C04B 35/58

B22D 11/04

C04B 35/10

C04B 35/58

C04B 35/58

(21)Application number : 03-343553

(71)Applicant : KAWASAKI REFRACT CO LTD

(22)Date of filing : 25.12.1991

(72)Inventor : SASAKI KIMIAKI
SHINTANI HIROTAKE

(54) REFRACTORY FOR CONTINUOUS CASTING AND PRODUCTION PROCESS THEREOF

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a refractory which is applicable to continuous casting installation and has such excellent corrosion resistance as casting operations can be prolonged not only in carbon steel but also in stainless steel and high alloy steel because the material satisfies the primary properties required for break rings in horizontal continuous casting to meet and the production process thereof.

CONSTITUTION: Two or four different kinds of major starting materials selected from boron nitride, silicon nitride, aluminum nitride and alumina are mixed, then one or two materials of titanium nitride or zirconium nitride are added to the mixture in an amount of 1 to 15wt.% based on the main materials. The resultant mixture is formed and sintered at 1,600 to 1,950° C in a non-oxidative atmosphere to give the objective refractory.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japanese Patent Office

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-170544

(43)公開日 平成5年(1993)7月9日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 4 B 35/58	1 0 2 G	8821-4G		
B 2 2 D 11/04	1 1 4	7217-4E		
C 0 4 B 35/10		F 8924-4G		
35/58	1 0 3 G	8821-4G		
	1 0 4 J	8821-4G		

審査請求 未請求 請求項の数2(全 5 頁)

(21)出願番号 特願平3-343553

(22)出願日 平成3年(1991)12月25日

(71)出願人 000199821

川崎炉材株式会社

兵庫県赤穂市中広字東沖1576番地の2

(72)発明者 佐々木 王明

赤穂市中広字東沖1576番地の2 川崎炉材株式会社内

(72)発明者 新谷 宏隆

赤穂市中広字東沖1576番地の2 川崎炉材株式会社内

(74)代理人 弁理士 福井 豊明

(54)【発明の名称】 連続鑄造用耐火物及びその製造方法

(57)【要約】

【目的】 連続鑄造設備に適用される耐火物とその製造方法に関し、水平連続鑄造用ブレー克林グに求められる基本的な特性を満足し、特に炭素鋼はもとよりステンレス鋼及び高合金鋼の長時間鑄込みに耐えうる耐食性に優れた耐火物を提供することを目的とする。

【構成】 窒化硼素(BN)質原料、窒化珪素(Si_3N_4)質原料、窒化アルミニウム(AlN)質原料およびアルミナ(Al_2O_3)質原料から選ばれる2～4種類の主原料混合物に対し、窒化チタニウム(TiN)又は窒化ジルコニウム(ZrN)質原料の1種又は2種を1～15重量%を配合し、得られた成形体を非酸化性雰囲気中で1600～1950℃の焼結温度で焼結させる構成とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 窒化硼素(BN)質原料、窒化珪素(Si_3N_4)質原料、窒化アルミニウム(AlN)質原料およびアルミナ(Al_2O_3)質原料から選ばれる2～4種類の主原料混合物に対し、窒化チタニウム(TiN)又は窒化ジルコニウム(ZrN)質原料の1種又は2種を1～15重量%を配合してなることを特徴とする連続鑄造用耐火物。

【請求項2】 上記主原料混合物および窒化チタニウム(TiN)又は窒化ジルコニウム(ZrN)質原料の混合粉末を成形した後、得られた成形体を非酸化性雰囲気中で1600～1950℃の焼結温度で焼結させることを特徴とする連続鑄造用耐火物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は耐火物に関し、特に連続鑄造設備に適用される耐火物とその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】水平連続鑄造設備において、例えばブレーキング等タンディッシュと鑄型を連結する部材に使用される耐火物としては、従来から珪素(Si)質原料の成形体を直接窒化する反応焼結法で得られる窒化珪素質(Si_3N_4)耐火物や、電気炉内の成形型に収めた窒化硼素質(BN)原料を加圧しながら成形するホットプレス焼結法で得られる窒化硼素質(BN)耐火物が採用されてきた。

【0003】上記2種類の耐火物のうち、窒化珪素質

(Si_3N_4)耐火物は機械的強度に優れる反面、熱膨張率が比較的大きいため、鑄造の開始初期に溶鋼より受ける熱衝撃によって割れに至る欠点がある。

【0004】また窒化硼素質(BN)耐火物は耐熱衝撃性に優れ、しかも溶鋼との濡れ性が小さいものの、ホットプレス焼結法により製造されるため、成形体の形状が成形型に依存することとなり、適用される装置に合わせて形状を自由に設計できず、特に複雑な形状の場合、成形型の製造コストが高騰することとなる。さらに、機械的強度および硬度が劣るために、溶鋼の通過時に受ける磨耗作用によって大きく損耗される欠点がある。

【0005】そこで、例えば特開昭56-120575号公報には、上記窒化珪素質(Si_3N_4)原料に窒化硼素質(BN)原料を3～40重量%配合することにより、耐熱衝撃性を向上させた複合材質の耐火物や、特公昭58-30265号公報では、窒化珪素、窒化硼素、窒化アルミニウムの各原料を配合した耐火物、あるいは特開昭60-51669号公報では上記窒化硼素質(BN)耐火物に、酸化アルミニウムを含有させた耐火物が開示され、耐用性を高めることが図られている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら上記特開昭56-120575号公報に記載の耐火物は一般的な

炭素鋼の連続鑄造には十分な耐熱衝撃性を有するが、炭素鋼の長時間鑄造や、特にステンレス鋼の鑄造に対しては、母相を形成する窒化珪素が選択的に溶損され、このような損傷に伴うピレット表面性状の悪化を招いたり、耐火物が破損し、ブレイクアウトを生じる原因ともなり、長時間の安定鑄造が極めて困難であった。

【0007】また、上記特公昭58-30265号公報で開示された、窒化珪素、窒化硼素、窒化アルミニウムの各原料を配合した耐火物も耐食性の点で難があり、上記特開昭60-51669号公報で開示された酸化アルミニウムを含有させることにより耐食性を一定程度向上させることができるが、これもステンレス鋼の長時間鑄込に対しては依然耐食性に不満がのこる。しかも、上記いずれの耐火物においてもアルミニウム成分が多くなるので熱膨張率が大きくなり、耐熱衝撃性の劣化が著しく、耐熱衝撃性の向上を目的として添加した窒化硼素の効果は薄れるという逆効果につながりかねない。

【0008】よって、例えば水平連続鑄造設備用ブレーキング等に適用される連続鑄造用耐火物としては、特に耐熱衝撃性に優れ、溶鋼と濡れ難いこと、耐食性と耐磨耗性が大きいこと、および高度な寸法精度が要求されるために加工が容易であることなどの各特性を満たすことがまたれている。

【0009】本発明はこのような種々の課題を解決するためになされたものであって、水平連続鑄造用ブレーキングに求められる基本的な特性を満足し、特に炭素鋼はもとよりステンレス鋼及び高合金鋼の長時間鑄込みに耐えうる耐食性に優れた耐火物を提供することを目的とするものである。

【0010】

【課題を解決するための手段】上記の目的を達成するために本発明は以下の手段及び方法を採用する。すなわち、窒化硼素(BN)質原料、窒化珪素(Si_3N_4)質原料、窒化アルミニウム(AlN)質原料およびアルミナ(Al_2O_3)質原料から選ばれる2～4種類の主原料混合物に対し、窒化チタニウム(TiN)又は窒化ジルコニウム(ZrN)質原料1～15重量%を配合してなる連続鑄造設備用耐火物であり、該連続鑄造用耐火物の製造方法としては、まず上記各構成成分を均一に混合し、成形した後、得られた成形体を非酸化性雰囲気下で1600～1950℃の焼結温度で焼結する。

【0011】尚、上記窒化硼素(BN)質原料、窒化珪素(Si_3N_4)質原料、窒化アルミニウム(AlN)質原料およびアルミナ(Al_2O_3)質原料の各配合量は本発明においては特に限定しないが、配合量の一例として、上記4種のうち例えば、窒化硼素(BN)質原料、窒化珪素(Si_3N_4)質原料、窒化アルミニウム(AlN)質原料の3物質を選択した場合には、窒化硼素(BN)質原料5～70重量%、窒化珪素(Si_3N_4)質原料25～75重量%、窒化アルミニウム(AlN)

N) 質原料3～35重量%とすることが望ましい。

【0012】

【作用】本発明では上記主原料混合物に、窒化チタニウム(TiN)又は窒化ジルコニウム(ZrN)質原料1～15重量%を複合添加混合し、これを成形し、さらに非酸化性雰囲気下で焼結したところ、焼結性が著しく向上し、組織の緻密化が認められた。また、強度および耐熱衝撃性の改善が見い出され、さらに主要な特性である耐食性、特にステンレス鋼に対する耐食性について著しい改善が認められた。

【0013】ここで、主原料粉末および焼結条件を限定した理由およびその具体的構成について以下に詳細に説明する。上記窒化硼素質原料は得られる焼結体の耐熱衝撃性を向上させる作用を有し、例えばその配合量が5重量%未満とすると相対的に窒化珪素質原料の配合量が多くなり、そのために焼結体の耐熱衝撃性が低下し、また、強度が必要以上に高くなるために機械加工性も低下することとなり、一方70重量%を超える配合量とすると、焼結体中の上記窒化珪素質原料が相対的に不足して、必要な強度の維持が困難になる。なお、上記窒化硼素質原料中に包含される酸化硼素(B_2O_3)を主体とするフラックス成分は、1～5重量%含有するものが好ましく、これが1重量%未満の場合、焼結性に乏しく、逆に5重量%以上になると焼結体の高温特性を劣化させることになり、好ましくない。

【0014】次に窒化珪素質原料は上記窒化硼素質原料との直接的な反応はしないが、えられる焼結体の機械的強度を向上させる作用があるが、その一方で過量に配合されると、焼結体の強度が必要以上に高くなり、安定した機械加工性が失われ、しかも耐熱衝撃性も劣化するので好ましくない。従ってその配合量は例えば25～75重量%の範囲が好適とされ、25重量%未満では強度および耐摩耗性の向上が焼結体の特性に反映されにくく、水平連続鑄造用ブローリングとしての使用に耐えられず、損傷が大きくなる傾向にあって好ましくなく、一方、75重量%を超える配合量とすると焼結体の強度が必要以上に高くなり、安定した機械加工性が失われ、しかも耐熱衝撃性も劣化するので好ましくない。

【0015】さらに、窒化アルミニウム質原料は焼結体の緻密性を向上させる作用を有し、例えばその添加量を3～35重量%の範囲が適当であり、3重量%未満ではAlNの添加効果が明確に表れず、逆に15重量%を超えると焼結体の熱膨張係数が大きくなって耐熱衝撃性が劣化するとともに溶鋼に対する耐食性が低下するので好ましくない。

【0016】さらに主原料としてのアルミナ(Al_2O_3)質原料は、焼結体の溶鋼に対する耐食性を一段と向上させる効果があるが、その反面、過量に配合すると耐熱衝撃性を低下させることとなり、上記他の物質とのバランスを考慮した配合量とすることが望ましい。

【0017】また窒化チタニウム(TiN)又は窒化ジルコニウム(ZrN)の添加量は1～15重量%が好適であり、1重量%未満の添加量では、上記AlNの場合と同様に溶鋼に対する耐食性が低下し、逆に15重量%を超えると焼結体の緻密化を阻害することになり、好ましくない。

【0018】本発明においてAlNおよびTiN又はZrNを複合添加したことによって、溶鋼、特にステンレス鋼に対する耐食性が向上した理由については、これらの成分がいずれも溶鋼と濡れにくく、 Si_3N_4 の分解に伴う焼結体組織の損耗を抑制する役割を果たすものである。

【0019】本発明においては上記AlNおよびTiN又はZrNは別々に添加しても一定の効果をうることができものの、両者を同時に添加することによって、上記効果がより一層顕著に発揮され、焼結体の組織の緻密化および耐食性の向上につながる事が確認された。

【0020】また、上記各原料は粒径約0.2～10 μ mの粉末で配合することが望ましい。次に焼結条件について温度が1600℃未満では緻密な焼結体を得ることが困難となり、1950℃を超えると Si_3N_4 の分解が起こり、やはり緻密な焼結体が得られない。そして、焼結雰囲気については常圧もしくは加圧のいずれでも良いが、得られる焼結体の性能面および経済性からいえば、3～10kg/cm²の窒素加圧が好ましい。

【0021】以上の条件によって得られた焼結体は緻密、かつ、高強度を有し、施盤、フライス盤等による機械加工性が良好であり、種々の形状を持った水平連続鑄造用ブローリングへの加工ができる。

【0022】

【実施例】以下、本発明に関し実施例をもとに説明する。BN粉末、 Si_3N_4 粉末、AlN粉末およびTiN粉末又はZrN粉末を表1に示す割合で配合し、これに有機物バインダー(本実施例ではワックス系樹脂)を添加した後、24時間混合した。この粉末混合物を50×50Hmmの円柱状のテストピースに成形し、その後、窒素雰囲気中1850℃で焼結した。本発明にかかる実施例No. 1～11に対して、比較例として示したNo. 12～16は上記本発明を構成する各物質の作用を明らかにするために供試体である。

【0023】次に得られた焼結体を評価試験用所定寸法に切り出し、密度、曲げ強度、耐熱衝撃性およびSUS321に対する耐食性試験を実施し、各試験の測定値を表2に示す。

【0024】なお、上記物性値測定試験ではアルミナ(Al_2O_3)質原料を添加した例を示さなかったが、該アルミナ質原料の適正な配合により、さらに耐食性が向上することは明らかである。さらに、本発明にかかる連続鑄造用耐火物は、水平式、垂直式を問わず、連続鑄造設備に適用できることはもちろん、非鉄金属の鑄造に

供する耐火物としても使用できることはいうまでもない。

【0025】

【表1】

	No	BN	Si ₃ N ₄	AlN	TiN	ZrN
実 施 例	1	30	60	5	5	—
	2	25	50	20	5	—
	3	27	58	5	10	—
	4	25	55	10	10	—
	5	27	63	5	—	5
	6	22	48	25	—	5
	7	25	55	10	—	10
	8	25	50	15	—	10
	9	21	54	20	3	2
	10	25	60	5	5	5
	11	27	53	10	5	5
比 較 例	12	30	70	—	—	—
	13	27	53	20	—	—
	14	30	48	5	17	—
	15	25	53	5	—	17
	16	25	50	5	10	10

【0026】

【表2】

	No.	密 度 (g/cm ³)	曲 げ 強 さ (kgf/cm ²)	耐熱衝撃性 (ΔT°C)	耐食性 (1500°C×5h 溶損指数 (SUS321))
実 施 例	1	1. 8 7	1 1	8 0 0	4 8
	2	1. 9 5	1 4	6 0 0	2 6
	3	1. 9 2	1 2	6 5 0	4 0
	4	1. 9 6	1 5	6 5 0	3 3
	5	1. 9 2	1 5	7 0 0	5 2
	6	2. 0 3	1 3	6 0 0	2 8
	7	1. 9 7	1 4	6 5 0	3 0
	8	1. 9 6	1 3	6 5 0	2 1
	9	2. 0 8	1 8	6 0 0	3 4
	10	1. 9 6	1 3	6 5 0	4 6
	11	1. 9 2	1 2	7 0 0	3 3
比 較 例	12	1. 8 2	8	8 5 0	1 0 0
	13	1. 9 3	1 3	7 0 0	6 6
	14	1. 7 6	7	6 5 0	5 8
	15	1. 8 2	9	5 5 0	6 1
	16	1. 8 1	9	6 0 0	5 1

*溶損指数は比較例12の溶損量を100とした時の相対的な指数を表す。

【0027】

【発明の効果】以上のように本発明によれば、表記の配合量で配合した窒化アルミニウム質原料および窒化チタニウム又は窒化ジルコニウム質原料が焼結体内で均質分布することにより、より緻密で均質な組織を持ち、耐熱

衝撃性に優れ、溶鋼と濡れ難く、耐食性と耐磨耗性にも優れ、高度な寸法精度での機械加工が可能な連続鑄造用耐火物を製造することができる。これによって、従来材質とは異なり、長時間の鑄込に対しても安定した操作が可能になった。